

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-46992

(P2000-46992A)

(43)公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 2 1 D 1/00	GDB	G 2 1 D 1/00	G D B T 4 D 0 2 5
B 0 1 J 39/04		B 0 1 J 39/04	G 4 J 0 0 2
39/20		39/20	E
41/04		41/04	G
41/14		41/14	E

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-225195	(71)出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22)出願日	平成10年7月27日 (1998.7.27)	(72)発明者	荻原 正弘 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内
		(72)発明者	出水 丈志 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内
		(74)代理人	100089428 弁理士 吉嶺 桂 (外1名) Fターム(参考) 4D025 AA07 AB02 AB34 BA09 BA14 BA22 BB04 4J002 BC041 GD01

## (54)【発明の名称】 復水脱塩装置

## (57)【要約】

【課題】 より長い非再生運用を可能とし、且つ処理水質を高度化することができる BWR型原子力発電プラントの復水脱塩装置を提供する。

【解決手段】 イオン交換樹脂を使用する BWR型原子力発電プラントの復水脱塩装置において、前記イオン交換樹脂として、架橋度が12%から16%で且つ、平均粒径が550～750  $\mu\text{m}$ の範囲の均一粒径強酸性カチオン樹脂と、平均粒径が500～700  $\mu\text{m}$ の範囲の均一粒径強塩基性アニオン樹脂とを用い、これらを混床で使用することとしたものであり、前記イオン交換樹脂は、架橋度が14%で、均一粒径強酸性カチオン樹脂は、平均粒径が650  $\mu\text{m}$ 、均一粒径強塩基性アニオン樹脂は、平均粒径が600  $\mu\text{m}$ であるのが良く、前記イオン交換樹脂の混床は、入口側に中空糸膜フィルタ、ブリコート型ろ過器又はブリーツフィルタ等からなる前置フィルタを有することができる。

## (2) 開2000-46992 (P2000-40FA)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換樹脂を使用するBWR型原子力発電プラントの復水脱塩装置において、前記イオン交換樹脂として、架橋度が12%から16%で且つ、平均粒径が550～750μmの範囲の均一粒径強酸性カチオン樹脂と、平均粒径が500～700μmの範囲の均一粒径強塩基性アニオン樹脂とを用い、これらを混床で使用することを特徴とする復水脱塩装置。

【請求項2】 前記架橋度が、14%であることを特徴とする請求項1記載の復水脱塩装置。

【請求項3】 前記均一粒径強酸性カチオン樹脂は、平均粒径が650μmであり、均一粒径強塩基性アニオン樹脂は、平均粒径が600μmであることを特徴とする請求項2記載の復水脱塩装置。

【請求項4】 前記イオン交換樹脂の混床は、入口側に前置フィルタを有することを特徴とする請求項1記載の復水脱塩装置。

【請求項5】 前記前置フィルタが、中空糸膜フィルタ、ブリコート型ろ過器又はブリーツフィルタであることを特徴とする請求項4記載の復水脱塩装置。

【請求項6】 前記イオン交換樹脂が、(a)重合し僅かに架橋したスチレン性のシード粒子を、シード粒子中のモノマーの吸収を妨げる量のポリマー状保護コロイドを存在させずに、攪拌懸濁水溶液とすること；(b)前記の懸濁したシード粒子に重合条件下で、①少なくとも1種類のモノエチレン型不飽和スチレン性モノマー0～98重量%と、②少なくとも1種類のポリエチレン型不飽和スチレン性架橋モノマー2～100重量%とからなるモノマー又はモノマー混合物を供給し、この際、懸濁条件、供給速度、攪拌及び重合速度を、シード粒子がモノマー又はモノマー混合物を吸収して所望の大きさに膨潤するまで、粒子の凝集を回避し、最終的にイオン交換コポリマーが生成するよう調整すること；(c)前記のイオン交換コポリマーが生成するまで、膨潤したシード粒子の重合を継続すること；(d)懸濁水媒体から前記のイオン交換コポリマー粒子を分離すること；により、粉碎することなく膨潤圧に耐えうる架橋した官能性を付与できるイオン交換コポリマー粒子を製造し、該コポリマー粒子にイオン交換官能基により官能性を付与することによって製造されるイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1記載の復水脱塩装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、復水脱塩装置に係り、特に、BWR型原子力発電プラントに用い、高純度な処理水質を得ることができる復水脱塩装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】BWR型原子力発電プラントでは、原子炉の内部を常に清浄に維持しなければならないので、その浄化設備として、イオン交換樹脂を使用している復水

脱塩装置が設置されている。そのイオン交換樹脂としては、従来、8から10%の架橋度を有するゲル型イオン交換樹脂、もしくはこれらのゲル型イオン交換樹脂と交換容量が等価のポーラス型イオン交換樹脂が使用されていた。またそのイオン交換樹脂の粒径は、平均で700～800μm、分布は概ね350～1180μmのガウス分布を有するものであった。

【0003】最近のBWR型原子力発電プラントは、プラント構成機器が改良され、復水脱塩装置へのイオン性不純物の負荷が低減していること、及び、放射性廃液低減の観点から、イオン交換樹脂は非通薬再生にて運用され、通薬再生を実施せずに数年間使用後、廃棄されている。従って、交換容量の大きいイオン交換樹脂の適用が望まれている。また、復水脱塩装置は、イオン交換樹脂、特にカチオン樹脂から溶出する有機性不純物が、処理水質を低下させる要因となっていた。従って、有機性不純物の溶出の少ないカチオン樹脂の適用、及び、カチオン樹脂から溶出した有機性不純物の捕獲能力の高いアニオン樹脂の適用が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術に鑑み、より長い非再生運用を可能とし、且つ処理水質を高度化することができるBWR型原子力発電プラントに用いる復水脱塩装置を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、イオン交換樹脂を使用するBWR型原子力発電プラントの復水脱塩装置において、前記イオン交換樹脂として、架橋度が12%から16%で且つ、平均粒径が550～750μmの範囲の均一粒径強酸性カチオン樹脂と、平均粒径が500～700μmの範囲の均一粒径強塩基性アニオン樹脂とを用い、これらを混床で使用することを特徴とする復水脱塩装置としたものである。前記復水脱塩装置において、用いるイオン交換樹脂は、架橋度が14%であり、また、均一粒径強酸性カチオン樹脂は、平均粒径が650μmであり、均一粒径強塩基性アニオン樹脂は、平均粒径が600μmであるのが良い。また、前記イオン交換樹脂の混床は、入口側に前置フィルタを有することができ、該前置フィルタは、中空糸膜フィルタ、ブリコート型ろ過器又はブリーツフィルタを用いることができる。

【0006】さらに、該装置に用いるイオン交換樹脂は、(a)重合し僅かに架橋したスチレン性のシード粒子を、シード粒子中のモノマーの吸収を妨げる量のポリマー状保護コロイドを存在させずに、攪拌懸濁水溶液とすること；(b)前記の懸濁したシード粒子に重合条件下で、①少なくとも1種類のモノエチレン型不飽和スチレン性モノマー0～98重量%と、②少なくとも1種類のポリエチレン型不飽和スチレン性架橋モノマー2～100重量%とからなるモノマー又はモノマー混合物を供給し、この際、懸濁条件、供給速度、攪拌及び重合速度を、シード粒子がモノマー又はモノマー混合物を吸収して所望の大きさに膨潤するまで、粒子の凝集を回避し、最終的にイオン交換コポリマーが生成するよう調整すること；(c)前記のイオン交換コポリマーが生成するまで、膨潤したシード粒子の重合を継続すること；(d)懸濁水媒体から前記のイオン交換コポリマー粒子を分離すること；により、粉碎することなく膨潤圧に耐えうる架橋した官能性を付与できるイオン交換コポリマー粒子を製造し、該コポリマー粒子にイオン交換官能基により官能性を付与することによって製造されるイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1記載の復水脱塩装置。

## (3) 開2000-46992 (P2000-4u贈緝)

供給し、この際、懸濁条件、供給速度、攪拌及び重合速度を、シード粒子がモノマー又はモノマー混合物を吸収して所望の大きさに膨潤するまで、粒子の凝集を回避し、最終的にイオン交換コポリマーが生成するよう調整すること；(c) 前記のイオン交換コポリマーが生成するまで、膨潤したシード粒子の重合を継続すること；(d) 懸濁水媒体から前記のイオン交換コポリマー粒子を分離すること；により、粉碎することなく膨潤圧に耐えうる架橋した官能性を付与できるイオン交換コポリマー粒子を製造し、該コポリマー粒子にイオン交換官能基により官能性を付与することによって製造することができる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、均一粒径であり、且つ從来より架橋度の高いイオン交換樹脂を使用することにより、より長い非再生運用を可能とし、且つ処理水質を高度化したものである。即ち、樹脂の架橋度と交換容量には一定の相関があり、架橋度の高い樹脂ほど大きい交換容量を有しており、架橋度の高い樹脂を使用することにより、通薬再生の頻度を低減することが可能となる。ここで言う架橋度とは、一般にイオン交換樹脂の母体はスチレンとジビニルベンゼンの共重量体を用いており、このジビニルベンゼンの含率を言う。通常復水脱塩装置に使用されているイオン交換樹脂はガウス分布を有しており、粒径は350～1200μmの範囲にある。一方、今回発明したイオン交換樹脂は、平均粒径の±100μmの範囲に樹脂の95%以上が存在するものである。ガウス分布の樹脂に比べ均一粒径樹脂は空隙率が大きいため、通水時における差圧が有利なため、平均粒径を小さくして反応速度を有利にすることが可能である。

【0008】更に均一粒径樹脂は、ガウス分布を有するイオン交換樹脂に比較し、平均粒径に対して、100μmより大きい粒径のものや、小さい粒径のものがほとんどないため、反応速度や有機性不純物の溶出の観点から有効である。即ち、イオン交換樹脂からの有機性不純物の溶出は、粒径の小さい樹脂ほど多くなるため、極端に小さい樹脂がほとんど存在しない均一粒径樹脂は、ガウス分布を有するイオン交換樹脂に比べ、有機性不純物の溶出が少なくなる。また、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物は、負の電荷を有しているため、一般にアニオニン樹脂により捕捉されるが、ガウス分布を有するイオン交換樹脂では、粒径の大きいものが多く存在するため、その除去反応が有効に機能しない。従って、ガウス分布を有するイオン交換樹脂の平均粒径より、小さい均一粒径樹脂を使用することにより、有機性不純物の捕捉効率を向上することができる。

【0009】架橋度が高いイオン交換樹脂は、一般に溶出する有機性不純物量が少ないと言われており、更に均一粒径樹脂を用いることにより、より少ない溶出となる。即ち、從来のガウス分布を有するイオン交換樹脂

は、いわゆるバッチ法により、材料となるスチレンとジビニルベンゼンを水層中にて攪拌しながら共重合させて、樹脂母体を製造する。従って、粒径がガウス分布となるが、そのうち大粒径樹脂は均一に製造することは困難であり、化学的に不安定なものとなってしまう。一方、近年開発された均一粒径樹脂は、一旦小粒径の均一な共重合体を製造し、それを更に巨大化させる方法で製造される。これは、一般にシード法やコアシェル法と呼ばれている方法である。従って、イオン交換樹脂の化学的特性は均質化しており、ガウス分布を有するイオン交換樹脂より化学的に安定となり、溶出する有機性不純物量は少ないものとなる。よって、この樹脂を復水脱塩装置に使用することにより、処理水質を高純度に維持することが可能となる。

【0010】更に、BWR型原子力発電プラントにおける不純物は、機器構成材料より発生する金属不純物が主体である。従って、復水脱塩装置の前段に、中空糸膜フィルタ、プリコート型ろ過器又はブリーツフィルタなどの前置ろ過器を設置することにより、カチオン樹脂へのイオン負荷を軽減し、イオン交換容量の消費を小さくすることが可能となると共に、カチオン樹脂からの有機性不純物の溶出反応に対して、酸化触媒として働く金属を減少させることとなるので、溶出は少なくなる。以上のことから、本発明を適用することにより、BWR原子力発電プラントにおける上記の課題を解決することができる。

## 【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 実施例1

本実施例で用いるイオン交換樹脂は、次のように製造した。即ち、(a) 重合し僅かに架橋したスチレン性のシード粒子を、シード粒子中へのモノマーの吸収を妨げる量のポリマー状保護コロイドを存在させずに、攪拌懸濁水溶液とし、(b) 前記の懸濁したシード粒子に重合条件下で、①少なくとも1種類のモノエチレン型不飽和スチレン性モノマー0～98重量%と、②少なくとも1種類のポリエチレン型不飽和スチレン性架橋モノマー2～100重量%とからなるモノマー又はモノマー混合物を供給し、この際、懸濁条件、供給速度、攪拌及び重合速度を、シード粒子がモノマー又はモノマー混合物を吸収して所望の大きさに膨潤するまで、粒子の凝集を回避し、最終的にイオン交換コポリマーが生成するよう調整し、(c) 前記のイオン交換コポリマーが生成するまで、膨潤したシード粒子の重合を継続し、(d) 懸濁水媒体から前記のイオン交換コポリマー粒子を分離することにより、粉碎することなく膨潤圧に耐えうる架橋した官能性を付与できるイオン交換コポリマー粒子を製造し、該コポリマー粒子にイオン交換官能基により官能性を付与することによって製造する。

## (4) 開2000-46992 (P2000-4PA)

【0012】得られた本発明の均一粒径樹脂と、従来のガウス分布を有する樹脂との粒径分布を比較した。その

結果を表1に示す。

【表1】

	粒径分布	平均±100 $\mu\text{m}$ 以内の割合
従来樹脂	ガウス分布 (350 ~ 1180 $\mu\text{m}$ )	60 %程度
当該樹脂	均一粒径分布	95 %以上

これからわかるように、均一粒径樹脂の場合、平均粒径と比較して大粒径及び小粒径の樹脂はほとんど存在していないことがわかる。

【0013】また、貫流交換容量について評価した結果を、図1に示す。評価は、入口約20 ppmの食塩水を層高1m (カチオン/アニオン樹脂体積比=1/1) の混床樹脂に線流速120 m/hにて通水し、出口水導電率が0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  になるまでの交換容量を測定して行った。図からわかるように、本発明品は最も良好な性能を有していることがわかる。さらに、有機性不純物の溶出挙動について評価した結果を図2に示す。評価は、ガラスカラムに混床樹脂50 ml (カチオン/アニオン樹脂体積比=2/1) を充填し、そこに40°Cの純水を

循環通水して、全有機炭素濃度 (TOC) を定期的に測定することにより行った。図からわかるように、本発明品は最も良好な性能を有していることがわかる。

【0014】

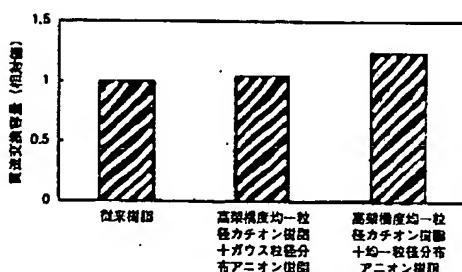
【発明の効果】本発明によれば、BWR型原子力発電プラントの復水脱塩装置において、より長い非再生運用を可能とし、且つ処理水質を高度化することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

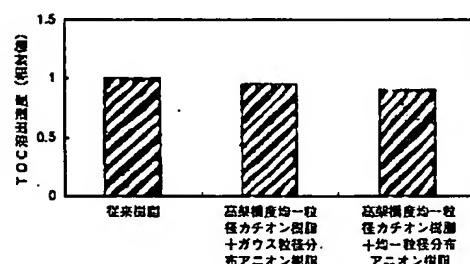
【図1】各種樹脂を用いた場合の貫流交換容量を示すグラフ。

【図2】各種樹脂を用いた場合のTOC溶出速度を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B01J 47/04

C02F 1/42

// C08L 25/04

識別記号

F I

テープコード (参考)

B01J 47/04

B

C02F 1/42

A

C08L 25/04